

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261733

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C08F 8/00

C08F 4/26

C08F 4/40

(21)Application number : 2000-074980

(71)Applicant : JAPAN CHEMICAL INNOVATION
INSTITUTE

(22)Date of filing : 16.03.2000

(72)Inventor : SAWAMOTO MITSUO
UEGAKITO MASAMI
TOKUCHI KAZUNORI
ANDO TAKESHI**(54) METHOD FOR PRODUCING POLYMER CONTAINING FUNCTIONAL GROUP AT MAIN CHAIN TERMINAL****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polymer containing a functional group at a main chain terminal, applicable to polymerizations of various kinds of vinyl compounds by a living radical polymerization method capable of narrowing a molecular weight distribution while controlling the molecular weight of an obtained polymer, capable of simply producing a polymer into which a functional group such as a hydroxy group, a protected hydroxy group, etc., is introduced without introducing a halogen atom into the terminal part of a polymer main chain.

SOLUTION: A radical-polymerizable monomer is subjected to a living radical polymerization in the presence of a living radical polymerization initiator containing a transition metal complex and an organohalogen compound, then a living terminal of the formed polymer is reacted with a specific silylenol ether as a living radical polymerization terminator to stop the living radical polymerization while introducing the functional group to the main chain terminal of the polymer.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-261733

(P2001-261733A)

(43)公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 F	8/00	C 0 8 F	8/00
	4/26		4 J 0 1 5
	4/40		4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-74980(P2000-74980)

(22)出願日 平成12年3月16日(2000.3.16)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年9月20日
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 48巻第
7号」に発表

(71)出願人 597071652

財団法人 化学技術戦略推進機構
東京都台東区柳橋2丁目22番13号

(72)発明者 澤本 光男

京都府京都市左京区静海市原町920-23

(72)発明者 上垣外 正己

京都府京都市左京区修学院登り内町11-50
フレグランスヒエビューB棟203号

(72)発明者 徳地 一記

京都府京都市伏見区桃山南大島町1-4
桃山南団地45-102

(74)代理人 100095588

弁理士 田治米 登 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 主鎖末端に官能基を有する重合体の製造方法

(57)【要約】

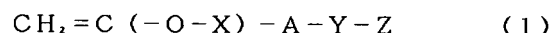
【課題】 幅広い種類のビニル化合物の重合に適用で
き、得られる重合体の分子量を制御しつつ分子量分布を
狭くすることが可能なリビングラジカル重合方法によ
り、重合体主鎖末端部分にハロゲン原子を導入すること
なく、水酸基又は保護された水酸基等の官能基が導入さ
れた重合体を簡便に製造できるようにする。

【解決手段】 遷移金属錯体及び有機ハロゲン化合物を
含有するリビングラジカル重合開始剤系の存在下で、ラ
ジカル重合性単量体をリビングラジカル重合させ、次い
で生成した重合体のリビング末端に、リビングラジカル
重合停止剤として特定のシリルエノールエーテルを反応
させることにより重合体の主鎖末端に官能基を導入しつ
つリビングラジカル重合を停止させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 遷移金属錯体及び有機ハロゲン化合物を含有するリビングラジカル重合開始剤系の存在下で、ラジカル重合性単量体をリビングラジカル重合させ、次いで生成した重合体のリビング末端に、リビングラジカル重合停止剤として一般式 (1)

【化 1】



(式中、A は 2 つの結合手を有する芳香環を表し、X はトリアルキシルシリル基を表し、Y は単結合又は 2 価の基を表し、Z は保護されていてもよい水酸基を表す) で示されるシリルエノールエーテルを反応させることにより重合体の主鎖末端に官能基を導入しつつリビングラジカル重合を停止させることを特徴とする主鎖末端に官能基を有する重合体の製造方法。

【請求項 2】 主鎖末端に導入された官能基が保護基により保護されている場合に、リビングラジカル重合を停止させた後でその保護基を除去する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 遷移金属錯体が、ルテニウムを中心金属とする遷移金属錯体である請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 有機ハロゲン化合物が、 α -ハロゲノカルボニル化合物又は α -ハロゲノカルボン酸エステルである請求項 1~3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】 リビングラジカル重合開始剤系が、更にアルミニウムトリアルコキシドを含有する請求項 1~4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】 ラジカル重合性単量体が、メタクリル酸エステルを含有する請求項 1~5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】 主鎖末端に導入された官能基が、保護されていてもよい水酸基である請求項 1~6 のいずれかに記載の製造方法。

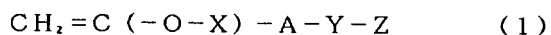
【請求項 8】 一般式 (1) における Z が、保護されていてもよいアルコール性水酸基、保護されていてもよいフェノール性水酸基又は保護されていてもよいカルボキシル基中の水酸基である請求項 1~7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】 一般式 (1) における (-Y-Z) で示される残基が、トリアルキシルシリルオキシ基又は (トリアルキシルシリルオキシカルボニル) メトキシ基である請求項 1~8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】 リビングラジカル重合の停止を、アミン化合物の存在下で行う請求項 1~9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】 一般式 (1)

【化 2】



(式中、A は 2 つの結合手を有する芳香環を表し、X は

トリアルキシルシリル基を表し、Y は単結合又は 2 価の基を表し、Z は保護されていてもよい水酸基を表す) で示されるシリルエノールエーテルからなるリビングラジカル重合停止剤。

【請求項 12】 一般式 (1) における Z が、保護されていてもよいアルコール性水酸基、保護されていてもよいフェノール性水酸基又は保護されていてもよいカルボキシル基中の水酸基である請求項 11 記載のリビングラジカル重合停止剤。

【請求項 13】 一般式 (1) における (-Y-Z) で示される残基が、トリアルキシルシリルオキシ基又は (トリアルキシルシリルオキシカルボニル) メトキシ基である請求項 11 又は 12 記載のリビングラジカル重合停止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主鎖末端に官能基を含有する重合体をリビングラジカル重合を利用して製造する方法に関する。より詳しくは、遷移金属錯体と有機ハロゲン化合物を用いて分子量を制御しつつ分子量分布の狭い重合体を形成させるリビングラジカル重合において、特定の重合停止剤を使用して重合停止することにより主鎖末端に、ハロゲン原子を導入することなく官能基が導入された重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 分子量を制御しつつ分子量分布の狭い重合体の主鎖末端に官能基を導入する方法としては、アニオン重合において、重合停止剤としてオキシラン化合物、アルデヒド化合物等を使用し、これらの化合物をリビング末端に反応させることにより官能基を導入する方法が知られている。しかし、この方法には、適用可能なモノマーが限られる点、重合反応を低温で行なわなければならない点、また、原料、溶媒等に対して脱水操作等の厳密な精製操作が必須である点等の制約がある。

【0003】 また、メタクリル酸メチル等の種々のビニル系化合物から重合体を製造する際に工業的に広く用いられているラジカル重合方法の場合には、成長末端の重合停止や連鎖移動等の副反応が生じ易いため、分子量を制御しつつ分子量分布の狭い重合体の主鎖末端に官能基を導入することは、工業的には実質的に不可能であると言わざるを得ない。

【0004】 このため、分子量を制御しつつ分子量分布の狭い重合体の主鎖末端に官能基を導入する従来の現実的な方法としては、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム等の遷移金属錯体、四塩化炭素、1-フェニルエチルクロリド等の有機ハロゲン化合物、及びアルミニウムアルコキシ化合物等のルイス酸からなる重合開始剤系の存在下でラジカル重合性化合物を重合させるリビングラジカル重合方法 (Macromolecules, vol. 28, 1721 (1995); J.

Am. Chem. Soc., 117, 5614 (1995); 特開平8-41117号公報等参照)や、臭化第一銅、ビビリジン誘導体あるいはアミン誘導体及び有機ハロゲン化合物の組み合わせから成る重合開始剤系の存在下でラジカル重合性化合物を重合させるリビングラジカル重合方法(Macromol. Rapid Commun., Vol. 20, 127-134 (1999))が提案されている。特に後者のリビングラジカル重合方法の場合には、重合開始剤である有機ハロゲン化合物として水酸基を持った化合物(例えば、2-ブロプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル)を使用するか、あるいはリビングラジカル重合停止剤としてアリルアルコールを使用することで主鎖末端に水酸基が導入された重合体がワンポットで合成されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、以上説明したリビングラジカル重合方法の場合、いずれも分子量を制御しつつ分子量分布の狭い重合体の主鎖末端に官能基を導入することが可能であるが、その官能基そのものがハロゲン原子であるか又はその官能基とは別にハロゲン原子が主鎖末端部分に導入されることになる。このため、得られた重合体の熱安定性が低下する傾向にあり、また焼却時の環境汚染も危惧される。

【0006】本発明は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、幅広い種類のビニル系化合物の重合に適用でき、得られる重合体の分子量を制御しつつ分子量分布を狭くすることが可能なリビングラジカル重合方法により、重合体主鎖末端部分にハロゲン原子を導入することなく、水酸基又は保護された水酸基等の官能基が導入された重合体を簡便に製造できるようにすることを目的とする。

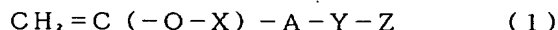
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、遷移金属錯体及び有機ハロゲン化合物を含有するリビングラジカル重合開始剤系の存在下でラジカル重合性単量体をリビングラジカル重合させ、その後で生成した重合体のリビング末端に特定のリビングラジカル重合停止剤を反応させて重合を停止させることにより、重合体の主鎖末端に水酸基又は保護された水酸基等の官能基を導入できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち、本発明は、遷移金属錯体及び有機ハロゲン化合物を含有するリビングラジカル重合開始剤系の存在下で、ラジカル重合性単量体をリビングラジカル重合させ、次いで生成した重合体のリビング末端に、リビングラジカル重合停止剤として一般式(1)

【0009】

【化3】



(式中、Aは2つの結合手を有する芳香環を表し、Xはトリアルキルシリル基を表し、Yは単結合又は2価の基

を表し、Zは保護されていてもよい水酸基を表す)で示されるシリルエノールエーテルを反応させることにより重合体の主鎖末端に官能基を導入しつつリビングラジカル重合を停止させることを特徴とする主鎖末端に官能基を有する重合体の製造方法を提供する。

【0010】また、本発明は、一般式(1)で示されるシリルエノールエーテルからなるリビングラジカル重合停止剤も提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法は、工程的にはリビングラジカル重合反応工程とそれに続くリビングラジカル重合停止反応工程とに大きく分けることができる。従って、本発明についてそれらの工程毎に説明する。

【0012】(リビングラジカル重合反応工程)本発明の、主鎖末端に官能基を有する重合体の製造方法においては、まず、遷移金属錯体及び有機ハロゲン化合物を含有するリビングラジカル重合開始剤系の存在下で、ラジカル重合性単量体をリビングラジカル重合させる。従って、生成した重合体のラジカル生長末端は、停止反応が起ころずにリビング状態が保たれているのでリビング末端となる。これは、炭素-ハロゲン結合の構造とその結合が遷移金属錯体によりラジカル的に解離して形成される炭素ラジカル構造とが平衡的に存在しているためと考えられる。

【0013】なお、本発明の製造方法においては、遷移金属錯体、有機ハロゲン化合物及び後述する所望に応じてルイス酸を常法により混合することによりリビングラジカル重合開始剤系を調製し、次にこれをラジカル重合性単量体と接触させることにより重合反応を開始させることができる。また、予めラジカル重合性単量体を含有させた重合反応系中に、遷移金属錯体、有機ハロゲン化合物及び所望に応じてルイス酸をそれぞれ独立に添加し、重合反応系中でリビングラジカル重合開始剤系を調製することにより重合反応を開始させてもよい。特に、窒素等の不活性気体雰囲気下、反応容器中でラジカル重合性単量体、遷移金属錯体及び必要に応じて添加される任意成分(溶媒及びルイス酸)からなる混合物を調製し、これに有機ハロゲン化合物を加えることにより重合反応を開始させることが好ましい。

【0014】本発明の製造方法において使用するリビングラジカル重合開始剤系を構成する遷移金属錯体は活性化剤として機能する。

【0015】このような遷移金属錯体を構成する中心金属としては、鉄、ルテニウム、ロジウム、ニッケル、銅等の周期律表第8~11族元素(日本化学会編「化学便覧基礎編」改訂第4版(1993年)記載の周期律表による)が好ましく挙げられる。中でもルテニウムが好ましい。ルテニウムを中心金属とする遷移金属錯体の具体例としては、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィ

ン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリブチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロ(シクロオクタジエン)ルテニウム、ジクロロベンゼンルテニウム、ジクロロp-シメンルテニウム、ジクロロ(ノルボルナジエン)ルテニウム、シス-ジクロロビス(2, 2'-ビビリジン)ルテニウム、ジクロロトリス(1, 10-フェナントリン)ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等が挙げられ、特にジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム又はクロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムが好ましく挙げられる。

【0016】また、遷移金属錯体の重合反応混合液中での濃度は、0.1~100mmol/L(ミリモル)/L(リットル)の範囲内であることが好ましく、0.5~50mmol/Lの範囲内であることがより好ましい。

【0017】また、本発明において使用するリビングラジカル重合開始剤系を構成する有機ハロゲン化合物は重合開始剤として機能する。このような有機ハロゲン化合物としては、 α -ハロゲノカルボニル化合物又は α -ハロゲノカルボン酸エステルが好ましく挙げられる。 α -ハロゲノカルボニル化合物の好ましい具体例としては、2, 2-ジクロロアセトフェノンが挙げられる。また、 α -ハロゲノカルボン酸エステルの好ましい具体例としては、2-クロロ-2, 4, 4-トリメチルグルタル酸ジメチル、2-ブromo-2-メチルプロパン酸エチル等が挙げられる。

【0018】有機ハロゲン化合物の重合反応混合液中での濃度は、0.1~100mmol/Lの範囲内であることが好ましい。

【0019】本発明の製造方法で使用するリビングラジカル重合開始剤系において、遷移金属錯体と有機ハロゲン化合物とのモル比は、好ましくは1:0.01~1:100の範囲内となるような割合で使用することが好ましく、1:0.1~1:10の範囲内となるような割合で使用することがより好ましい。

【0020】また、本発明の製造方法で使用するリビングラジカル重合開始剤系には、遷移金属錯体及び有機ハロゲン化合物に加えて、アルミニウムトリアルコキシド(例えば、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリt-ブトキシド)等のルイス酸を含有させることが好ましい。これにより、重合速度を向上させることができる。ルイス酸の重合反応混合液中での濃度は、1~200mmol/Lの範囲内であることが好ましく、10~100mmol/Lの範囲内であることがより好ましい。また、ルイス酸の使用量は、ルイス酸と有機ハロゲン化合物とのモル比が、1:0.05~1:20の範囲内となるような割合であることが好ましく、

1:0.2~1:10の範囲内となるような割合であることがより好ましい。

【0021】本発明で使用するラジカル重合性単量体としては、種々のラジカル重合性ビニル系化合物を使用することができる。中でも、ラジカル重合性単量体の少なくとも一部としてメタクリル酸エステルを使用することが好ましい。メタクリル酸エステルの好ましい具体例としては、メタクリル酸メチルが挙げられる。

【0022】本発明において、重合反応混合液中でのラジカル重合性単量体の濃度は、低すぎると重合速度が低下する傾向があり、また高すぎると生成ラジカル単量体への連鎖移動反応が増大し、得られる重合体の分子量分布が広がる傾向があるので、好ましくは0.5~8mol(モル)/L(リットル)の範囲内、より好ましくは1~4mol/Lの範囲内である。

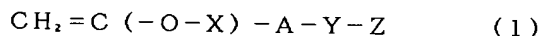
【0023】本発明の製造方法におけるリビングラジカル重合において、重合反応混合液中での各成分の好ましい濃度は、ラジカル重合性単量体の濃度及び目的の重合体の所期分子量等により若干異なるが、遷移金属錯体の濃度が0.5~50mmol/Lの範囲内であり、有機ハロゲン化合物の濃度が0.1~100mmol/Lの範囲内であり、ルイス酸の濃度が10~100mmol/Lの範囲内であり、かつラジカル重合性単量体の濃度が1~4mol/Lの範囲内である。

【0024】また、リビングラジカル重合反応は、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒の種類についての制限は特にはないが、好ましい例としてトルエン等を挙げることができる。重合反応は、窒素等の不活性気体雰囲気下で60~100℃の範囲内となるように加熱下で行うことが好ましい。

【0025】(リビングラジカル重合停止反応工程)次に、本発明の製造方法においては、生成した重合体のリビング末端に、リビングラジカル重合停止剤として一般式(1)

【0026】

【化4】



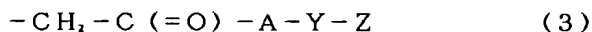
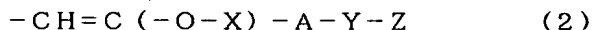
(式中、Aは2つの結合手を有する芳香環(例えば、ベンゼン環(o-, m-又はp-フェニレン基)、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、インデン環等の芳香族炭化水素環;ピリジン環、フラン環、ピロール環、チオフェン環等の芳香族複素環(特に好ましい例はp-フェニレン基))を表し、Xはトリアルキルシリル基(例えば、トリメチルシリル基、ジメチルt-ブチルシリル基)を表し、Yは単結合又は2価の基(例えば、メチレン基、エチレン基、カルボニル基(-C(=O)-)で示される基、(-O-CH₂-C(=O)-)で示される基)を表し、Zは保護されていてもよい水酸基を表す(ここでいう水酸基は、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、カルボキシ基(-CO-OH)中

のカルボニル基に結合している水酸基等を意味する。また、これらの水酸基は、公知の水酸基用の保護基、例えば、トリアルキシルシリル基で保護されていてもよい)で示されるシリルエノールエーテルを反応させる。即ち、重合体のリビング末端(主鎖末端)の炭素ラジカルをシリルエノールエーテル中のエン構造($\text{CH}_2=\text{C}$)に対し反応させる。これにより重合体の主鎖末端に官能基を導入しつつリビングラジカル重合を停止させることができる。このように、一般式(1)で示されるシリルエノールエーテルは、重合体の主鎖末端にハロゲン原子以外の官能基を導入しつつリビングラジカル重合を停止させることができる点で、有用なリビングラジカル重合停止剤である。従って、一般式(1)で示されるシリルエノールエーテルからなるリビングラジカル重合停止剤も本発明に含まれる。

【0027】リビングラジカル重合停止反応工程において、シリルエノールエーテルの使用量は、重合のために使用した有機ハロゲン化合物の1モルに対して1~20モルの範囲内であることが好ましく、2~10モルの範囲内であることがより好ましい。

【0028】リビングラジカル重合反応を停止させるためにシリルエノールエーテルを重合反応系へ添加する際、シリルエノールエーテルをトルエン等の溶媒中に溶解した状態で添加することができる。この場合、100~1500mmol/Lの濃度の溶液とすることができ

る。
【0029】リビングラジカル重合停止反応工程において、停止反応速度を向上させるために添加剤としてアミン化合物を重合反応系に添加することができる。アミン化合物の好ましい具体例としては、トリエチルアミン、ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。アミン化合物の添加量は、シリルエノールエーテルの1モルに対して0.2~10モルの範囲内であることが好*



式(2)及び(3)中、A、X、Y及びZは前記定義のとおりであるが、残基(-Y-Z)で示される化学構造の具体例としては、水酸基;トリメチルシリルオキシ基、ジメチル α -ブチルシリルオキシ基等のトリアルキシルシリルオキシ基;カルボキシ基;カルボキシメチルオキシ基;メトキシカルボニルメチルオキシ基;(トリメチルシリルオキシカルボニル)メチルオキシ基、(α -ブチルジメチルシリルオキシカルボニル)メチルオキシ基等の(トリアルキシルシリルオキシカルボニル)メトキシ基等が挙げられる。

【0035】なお、リビングラジカル重合停止反応の終了後、必要に応じて後処理をすることが好ましい。例えば、重合反応系を0℃以下、好ましくは-78℃程度に冷却し、次いでトルエン等の有機溶媒で生成した重合体を抽出し、吸着剤あるいは希塩酸にて金属成分等を除去

*ましく、0.5~2モルの範囲内であることがより好ましい。

【0030】リビングラジカル重合停止反応を開始させるために、重合反応系にシリルエノールエーテル及び所望に応じてアミン化合物を添加するタイミングとしては、ラジカル重合性単量体の重合率が10~100%の範囲内の時点であることが好ましく、30~90%の範囲内であることがより好ましい。

【0031】なお、リビングラジカル重合停止反応は、リビングラジカル重合反応工程と同様に窒素等の不活性気体雰囲気下で加熱条件(好ましくは60~100℃の範囲内)で行うことが好ましい。

【0032】リビングラジカル重合停止反応の所要時間は、その反応条件や先行するリビングラジカル重合反応条件等により若干異なるが、通常、数分間~数十時間の範囲内である。

【0033】本発明の製造方法において、以上説明したようにリビングラジカル重合停止反応を行うことにより主鎖末端に官能基を有する重合体を得られるが、その主鎖末端構造としては、重合体のリビング末端の炭素ラジカルとシリルエノールエーテル中のエン構造とが反応した以下の一般式(2)で表される構造及びシリルエノールエーテル中のトリアルキシルシリル基(X)が解離したハロゲン原子と結合した以下の一般式(3)で表される構造のうちのいずれかの構造、又は一般式(2)及び(3)で表される2種類の構造が共存している構造が考えられる。従って、本発明の製造方法によれば、生成させるべき重合体の主鎖末端のハロゲン1原子をシリルエノールエーテル1分子に定量的に変換することも可能である。

【0034】

【化5】

した後、揮発分を蒸発させることにより主鎖末端に官能基(特に、保護されていてもよい水酸基)を有する重合体を得ることができる。

【0036】ところで、以上説明したリビングラジカル重合停止反応により、主鎖末端に保護された水酸基を有する重合体が生成した場合、上記のような後処理時に脱保護反応を行うと、主鎖末端に水酸基を有する重合体を得られる場合がある。また、上記の後処理とは別に、公知の方法に従って脱保護反応を行うことにより、主鎖末端に水酸基を有する重合体を得ることも可能である。例えば、重合体主鎖末端の残基(-A-Y-Z)で示される部分がp-(α -ブチルジメチルシリルオキシ)フェニル基等の(トリアルキシルシリルオキシ)アリール基である場合には、テトラヒドロフラン等の極性溶媒中、フッ化第四級アンモニウムにより脱シリル化し、第四級ア

ンモニウム塩化した重合体を希塩酸で加水分解することにより脱保護反応を行うことができ、その(トリアルキシルシリルオキシ)アリール基を対応するヒドロキシアリール基に変換することができる。また、重合体主鎖末端の残基(−A−Y−Z)で示される部分がp−[(トリメチルシリルオキシカルボニル)メトキシ]フェニル基等の[(トリアルキシルシリルオキシカルボニル)アルコキシ]アリール基である場合には、テトラヒドロフラン等の極性溶媒1容量部に対し酢酸3容量部と水1容量部を混合した混合溶媒中で重合体を加水分解することにより脱保護を行うことができ、その[(トリアルキシルシリルオキシカルボニル)アルコキシ]アリール基を対応する(カルボキシアルコキシ)アリール基に変換することができる。

【0037】本発明の製造方法における脱保護反応は、何ら制限されることはなく、上記の方法のほかに、極性溶媒中フッ化水素による脱シリル化、アルコール溶液中希薄な強酸による加水分解、あるいはアルコールと水の混合溶液中で陽イオン交換樹脂によるイオン交換等が挙げられる。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0039】なお、以下の実施例並びに比較例において、特に断りのない限り操作は全て乾燥窒素ガス雰囲気で行い、試薬類は容器から注射器により採取し、反応系に添加した。また、溶媒及び単量体は、蒸留によって精製し、これらに乾燥窒素ガスを吹き込んだ後に用いた。

【0040】重合体の停止剤添加直前の重合率は、n−オクタンを内部標準として得られた反応溶液中の単量体の濃度をガスクロマトグラフィーにて分析した。

【0041】得られた重合体の数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)の値は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用いて、次の条件にて測定した。

【0042】

カラム：ショーデックスK-805L(3本直列)

溶媒：クロロホルム

温度：40℃

検出器：RI及びUV

流速：1mL/分

【0043】得られた重合体の末端官能基導入率は¹H-NMR分析法により得た。

【0044】なお、得られた重合体のすべての分子のそれぞれについて、1分子の重合停止剤が反応し、主鎖末端に1個の官能基が導入された場合には、末端官能基導入率は「1」となる。

【0045】参考例1(シリルエノールエーテルの合成例1)

攪拌機、温度計及び還流冷却管を取り付けた三口フラスコに、乾燥窒素ガス雰囲気下、4-アセチルフェノキシ酢酸(9.63g、0.0496mol)及びアセトニトリル(60ml)を仕込み、分散させた溶液に、アセトニトリル(30ml)に溶かしたヨウ化ナトリウム(24.4g、0.162mol)を加えた。これに、トリメチルシリルクロライド(16.8g、0.155mol)を氷冷下に加え、続いてトリエチルアミン(15.7g、0.155mol)を徐々に滴下し、滴下し終えてから24時間反応させた。アセトニトリルを留去し、エーテルで希釈した。析出したアンモニウム塩をろ別し、ろ液を蒸留精製することによって式[CH₂=C(−OSi(CH₃)₃)−(p−C₆H₄)−OCH₂−CO−OSi(CH₃)₃](式中、(p−C₆H₄)はp-フェニレン基を表す)で示されるシリルエノールエーテル(以下、「停止剤1」と称する)を8.2g得た。

【0046】参考例2(シリルエノールエーテルの合成例2)

攪拌機、温度計及び還流冷却管を取り付けた三口フラスコに、乾燥窒素ガス雰囲気下、p-ヒドロキシアセトフェノン(12.9g、0.095mol)及びアセトニトリル(30ml)を仕込み、その溶液にアセトニトリル(25ml)に溶かしたt-ブチルジメチルシリルクロライド(16.2g、0.107mol)を加え、これにトリエチルアミン(10.2g、0.102mol)を加えて、5時間攪拌し反応させた。アセトニトリルを留去し、エーテルで希釈して水で洗浄し、エーテルを留去し、p-(t-ブチルジメチルシリルオキシ)アセトフェノンを17g得た。p-(t-ブチルジメチルシリルオキシ)アセトフェノン(17.0g、0.068mol)をアセトニトリル(55ml)に溶かし、ヨウ化ナトリウム(12g、0.080mol)を加え、更に、トリエチルアミン(8.4g、0.083mol)を滴下し、滴下後氷浴下でトリメチルシリルクロライド(12.1g、0.080mol)を徐々に滴下して24時間攪拌し、反応させた。アセトニトリルを留去し、エーテルで希釈した。析出したアンモニウム塩をろ別し、ろ液を蒸留精製することによって式[CH₂=C(−OSi(CH₃)₃)−(p−C₆H₄)−OSi(CH₃)₃](CH₃)₂](式中、(p−C₆H₄)はp-フェニレン基を表す)で示されるシリルエノールエーテル(以下、「停止剤2」と称する)を15.3g得た。

【0047】実施例1

メタクリル酸メチル0.16ml(1.5mmol)、トルエン0.66ml及びn-オクタン0.041mlをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアルミニウムトリt-ブトキシドの100mmol/L濃度のトルエン溶液0.60ml(0.06mol)を加え、次いでジクロロトリス(トリフェニル

ホスフィン) ルテニウム 28.8 mg (0.03 mmol) を室温で加えて十分に攪拌し、最後に 2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチルの 832 mmol/L 濃度のトルエン溶液 0.036 ml (0.03 mmol) を加えた。得られた混合物を 80°C に加温することにより重合反応を開始させた。

【0048】重合反応を開始後 24 時間経過した時点で、停止剤 1 の 980 mmol/L 濃度のトルエン溶液 0.306 ml (0.3 mmol) 及びジアザピシクロ [2.2.2] オクタン の 1000 mmol/L 濃度のトルエン溶液 0.3 ml (0.3 mmol) を添加した。その際のメタクリル酸メチルの重合率は 39% であった。停止剤添加後、重合系を 80°C に保ち、7 時間反応させ、-78°C に冷却した。その際のメタクリル酸メチルの重合率は 40% であった。また、反応液中に存在するポリメタクリル酸メチルの数平均分子量 (Mn) は 2800 であり、Mw/Mn は 1.70 で、GPC 曲線は単峰性であった。なお、末端官能基導入率は 0.99 であり、一般式 (1) 中における残基 (-Y-Z) が $[-OCH_2COOSi(CH_3)_2]$ である構造が重合体主鎖片末端の 99% に導入された。また、末端のハロゲン原子は観測されなかった。

【0049】反応溶液中から、吸着剤 (キョーワード KW-2000G-7 (協和化学工業株式会社製)) により金属成分を除去し、その他揮発分を留去して重合体を得た。得られた重合体 0.0045 g を酢酸 3 ml、蒸留水 1 ml 及びテトラヒドロフラン 9 ml の混合溶液に溶解し、80°C で 1 時間反応させ、蒸留水で洗浄し、揮発分を留去することにより脱保護されたカルボキシル基を片末端に有する重合体を得た。

【0050】実施例 2

実施例 1 の停止剤 1 に代えて停止剤 2 の 1120 mmol/L 濃度のトルエン溶液 0.268 ml (0.3 mmol) を添加した以外、実施例 1 と同様の操作を行い、得られた重合体を同様に分析した。

【0051】その結果、メタクリル酸メチルの重合率は、停止剤添加前が 40% で、添加後が 41% であった。Mn が 2900、Mw/Mn は 1.60 で、GPC 曲線は単峰性であった。官能基導入率は 1.0 であり、一般式 (1) 中における残基 (-Y-Z) が $[-OSi(CH_3)_2]$ である構造が重合体主鎖片末端の 100% に導入された。また、末端のハロゲン原子は観測されなかった。

【0052】反応溶液中から、吸着剤 (キョーワード KW-2000G-7 (協和化学工業株式会社製)) により金属成分を除去し、その他揮発分を留去して重合体を得た。得られた重合体 0.048 g をテトラブチルアンモニウムフルオライドの 1 mol/L 濃度のテトラヒドロフラン溶液 13 ml に溶解し、7 時間攪拌し、反応終了後テトラヒドロフランを留去し、トルエン 15 ml に

溶解した後、10% 塩酸、次いで蒸留水で洗浄し、トルエンを留去することにより脱保護された水酸基を片末端に有する重合体を得た。

【0053】比較例 1

実施例 1 において停止剤 1 を添加しない以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、得られた重合体を同様に分析した。実施例 1 における添加剤 1 の添加時と同時点 (24 時間後) ではメタクリル酸メチルの重合率は 39% で、実施例 1 における重合停止反応終了時と同時点でのメタクリル酸メチルの重合率は 55% であった。Mn が 3700、Mw/Mn は 1.60 で、GPC 曲線は単峰性であった。重合体の片末端は 100% 塩素原子であった。

【0054】比較例 2

実施例 2 において停止剤 2 を添加しない以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、得られた重合体を同様に分析した。実施例 2 における添加剤 2 の添加時と同時点 (24 時間後) ではメタクリル酸メチルの重合率は 40% で、実施例 2 における重合停止反応終了時と同時点でのメタクリル酸メチルの重合率は 53% であった。Mn が 3600、Mw/Mn は 1.50 で、GPC 曲線は単峰性であった。重合体の片末端は 100% 塩素原子であった。

【0055】比較例 3

メタクリル酸メチル 0.267 ml (2.5 mmol)、トルエン 2.0 ml 及び n-オクタン 0.066 ml をシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアゾビスイソブチロニトリルの 300 mmol/L 濃度のトルエン溶液を 0.167 ml (0.05 mmol) 加えた。得られた混合物を 80°C に加温することにより重合反応を開始させた。

【0056】重合反応を開始後 1.5 時間経過した時点で、停止剤 1 の 980 mmol/L 濃度のトルエン溶液を 0.255 ml (0.25 mmol) 添加した。その際のメタクリル酸メチルの重合率は 62% であった。停止剤添加後、重合系を 80°C に保ち、15 時間反応させ、-78°C に冷却した。その際のメタクリル酸メチルの重合率は 72% であった。また、反応液中に存在するポリメタクリル酸メチルの Mn は 4000 であり、Mw/Mn は 2.70 であった。

【0057】なお、添加した停止剤 1 の一部が重合したメタクリル酸メチル基準のモル分率で 2.5% 共重合した結果、主鎖中の一部に官能基が導入されたが、末端官能基導入率は 0.0 であり、一般式 (1) 中における残基 (-Y-Z) が $[-OCH_2COOSi(CH_3)_2]$ である構造が重合体主鎖末端にはまったく導入されなかった。

【0058】比較例 4

比較例 3 の停止剤 1 に代えて停止剤 2 の 1120 mmol/L 濃度のトルエン溶液 0.268 ml (0.3 mmol) を添加した以外、比較例 3 と同様の操作を行い、得られた重合体を同様に分析した。その結果、メタクリ

ル酸メチルの重合率は、停止剤添加前が57%で、添加後が68%であった。Mnは5300であり、Mw/Mnは2.75であった。

【0059】なお、添加した停止剤2の一部が重合したメタクリル酸メチル基準のモル分率で2.5%共重合した結果、主鎖中の一部に官能基が導入されたが、末端官能基導入率は0.0であり、一般式(1)中における残基(-Y-Z)が $[-OSi(C(CH_3)_3)(CH_3)_2]$ である構造が重合体主鎖末端にはまったく導入されなかった。

【0060】以上の結果から分かるように、特定のリビングラジカル重合停止剤を使用した実施例1及び実施例2では末端に定量的に官能基(水酸基又は保護された水酸基)が導入され、且つハロゲン原子が完全に除去された、所望の分子量で分子量分布の狭い重合体を得られたのに対し、リビングラジカル重合停止剤を使用していない比較例1及び比較例2の場合には分子量分布の狭い重合体は得られたが、末端に所望の官能基は導入されず、*

*ハロゲン原子が完全に残った。

【0061】また、実施例1及び実施例2で用いた特定のリビングラジカル重合開始剤系以外の開始剤系を使用した比較例3及び比較例4の場合には、得られた重合体の分子量分布が広く、しかも重合体の末端に官能基が導入されなかった。

【0062】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、特定のリビングラジカル重合において特定の重合停止剤を用いて重合反応を停止させることで、分子量を任意に調節できると共に分子量分布を狭くすることができ、かつ重合体主鎖末端のハロゲン原子を除き、それに代えて官能基、特に保護されていてもよい水酸基を導入することができ、従って、本発明によれば、重合体主鎖末端に保護されていてもよい水酸基を有する重合体を、狭い分子量分布で、分子量について高い再現性で、かつハロゲン原子の含有量を低減させて、簡便に製造する方法が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 剛

京都府京都市左京区聖護院蓮華蔵町26 八
星マンション31号

Fターム(参考) 4J015 CA04 EA00

4J100 AL03P BA03H BA77H CA01

CA31 HA55 HA61 HA62 HC33

HC84 HC90